



(11)

1.563.486

BREVET D'INVENTION

- (21) N° du procès verbal de dépôt 152.050 - Paris.
(22) Date de dépôt 16 mai 1968, à 15 h 32 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 3 mars 1969.
(46) Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 11 avril 1969 (n° 15).
(51) Classification internationale C 07 c.

(54) Préparation de l'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique.

(72) Invention :

(71) Déposant : Société dite : BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELL-
SCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Mandataire : Office Blétry.

(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31) Brevet déposé en République Fédérale d'Allemagne le 20 mai 1967,
n° B 92.625 au nom de la demanderesse.

La présente invention est relative à l'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique et à un procédé de préparation de cet acide.

On connaît déjà la préparation de l'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique par hydrogénation de l'acide mellitique par l'amalgame de sodium (Liebig's Annalen der Chemie, vol. sup. 7, 18 (1870) et Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 28, 1272 (1895)). L'acide mellitique est difficile à obtenir, et ce procédé est compliqué et inapplicable industriellement. On sait que l'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique a de nombreux isomères. Le produit de réduction de l'acide mellitique par l'amalgame de sodium est un mélange mal caractérisé, qui se présente, même après une purification coûteuse, comme un sirop hygroscopique épais qui cristallise mal (voir les références ci-dessus).

On a découvert qu'on pouvait obtenir avantageusement l'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique en oxydant à 30°-115°C, en présence de catalyseurs d'oxydation, l'acide bicyclo[2,2,2]-7-octène-2,3,5,6-tétracarboxylique et/ou un anhydride de cet acide par l'acide nitrique à 20-100 %.

Le nouveau procédé permet d'obtenir l'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique avec des rendements bons à très bons. Le produit de réaction est un composé pur, nettement caractérisé par l'analyse élémentaire, le point de fusion, le spectre infra-rouge et le spectre de résonance magnétique nucléaire. Il n'est pas identique à l'acide cyclohexane-hexacarboxylique obtenu par hydrogénation de l'acide mellitique et n'est pas un des isomères contenus dans cet acide, comme le montrent les specters de résonance magnétique nucléaire.

D'après le brevet américain 3.242.206 et Liebig's Annalen der Chemie 611, 7 (1958), on sait que les dérivés des acides bicycloheptène-carboxyliques et bicyclo-octénecarboxyliques peuvent être oxydés par l'acide nitrique concentré, dans des conditions énergiques, en acides tétracarboxyliques correspondants. Aucun catalyseur n'est nécessaire. Il est donc remarquable que l'action de l'acide nitrique sur l'acide bicyclo[2,2,2]-7-octène-2,3,5,6-tétracarboxylique n'oxyde pas cet acide en acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique, sauf en présence de catalyseurs.

On obtient la matière première avec un bon rendement par réaction de Diels-Alder de l'anhydride maléique sur l'acide 3,5-cyclohexadiène-1,2-dicarboxylique, lui-même obtenu par hydrogénation partielle de l'acide phtalique. Selon les conditions de réaction et d'isolement, on obtient l'acide tétracarboxylique, son anhydride 2,3

ou son dianhydride 2,3-5,6.

On emploie dans le procédé de l'invention les catalyseurs d'oxydation usuels, par exemple les composés du palladium, du molybdène et surtout du vanadium. On introduit de préférence les catalyseurs d'oxydation sous forme de sels minéraux ou d'oxydes. La nature de l'anion dans les sels métalliques n'a pas grande importance, non plus que le degré d'oxydation du métal. Il est probable que les degrés d'oxydation nécessaires à la catalyse s'établissent automatiquement dans le milieu réactionnel fortement oxydant. Parmi les catalyseurs utilisables figurent les molybdates et vanadates de sodium, de potassium, d'ammonium, l'anhydride vanadique et le chlorure de palladium. On a avantage à employer 0,05 % à 0,5 % de catalyseur par rapport au poids de matière première.

Les températures de réaction doivent être choisies entre 30°C et 115°C, de préférence entre 50°C et 100°C. On peut employer des températures plus basses, mais la durée de la réaction est alors trop longue. Aux températures supérieures à 115°C et avec les durées de réaction usuelles, contrairement à ce qui se passe dans les procédés connus, la majeure partie de la matière première reste inaltérée. C'est ainsi qu'on récupère 80 % à 90 % de la matière première après six heures de traitement par l'acide nitrique à 68 % à 119°C.

Dans le procédé de l'invention, on emploie de l'acide nitrique à 20-100 %, de préférence à 45-100 % en poids. On a avantage à employer de l'acide à 50-80 % en poids. Aux concentrations plus basses, il se forme des quantités croissantes d'un autre composé, probablement le 6,7,8,9-tétracarboxy-2,4-dihydroxy-3-oxabicyclo [2,2,3] nonane-2,8-4,9-diolide.

Pour oxyder une molécule de matière première, on a avantage à employer 3 à 7 molécules d'acide nitrique. On peut aussi employer de plus grandes quantités d'acide nitrique, mais cela ne présente aucun avantage.

La réaction prend généralement 2 à 24 heures, selon la température et la concentration de l'acide nitrique. La combinaison optimale de température, de concentration d'acide nitrique et de durée de réaction est facile à établir par des essais.

On peut effectuer la réaction en continu ou en discontinu. La réaction discontinue peut s'effectuer comme suit. On introduit la matière première progressivement, en agitant, dans l'acide nitrique à la température de réaction, contenant le catalyseur. La matière première se dissout, et l'acide cyclohexane-1,3,4,5,6-hexacarboxylique formé précipite. Une fois l'oxydation terminée, on refroidit le mélange réactionnel, on filtre le produit de réaction et on recycle

le filtrat ou on l'évapore avec précaution sous vide pour récupérer le reste de l'acide cyclohexane-hexacarboxylique. On peut aussi mettre le procédé en oeuvre d'une manière continue, en introduisant en continu dans le premier réacteur d'une cascade la matière première et de l'acide nitrique très concentré, à 100 % par exemple, de manière à maintenir une concentration déterminée d'acide nitrique dans les réacteurs. L'acide cyclohexane-hexacarboxylique formé est soutiré en continu du dernier réacteur de la cascade et filtré. On a avantage à recycler en continu le filtrat vers le premier réacteur de la cascade.

On a avantage à purifier l'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique en le transformant en trianhydride, par exemple en traitant le produit de réaction par l'anhydride acétique. Le trianhydride précipite, tandis que les sous-produits et impuretés restent dissous dans l'anhydride acétique.

L'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique ainsi obtenu est un produit intermédiaire de valeur, par exemple pour la fabrication de matières plastiques, de vernis et de résines synthétiques. Les esters de l'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique ont des propriétés intéressantes comme plastifiants spéciaux.

Dans les exemples qui suivent, les parties et pourcentages sont en poids,

Exemple 1

A un mélange de 470 parties d'acide nitrique à 68 % et 0,5 partie de vanadate d'ammonium, chauffé à 50°C, on ajoute avec précaution, en agitant, 248 parties dianhydride de l'acide bicyclo [2,2,2]-7-octène-2,3,5,6-tétracarboxylique en 15 minutes. Pendant l'addition, on maintient la température à 50°C au moyen d'un bain d'eau. On agite le mélange réactionnel à 55°-60°C pendant 15 heures; il y a dégagement d'oxydes d'azote. On refroidit ensuite le mélange à 5°C et on essore le précipité formé. On évapore le filtrat sous vide avec précaution et on isole un deuxième jet de cristaux. On lave à l'acétone les cristaux réunis. Après séchage, on obtient 325 parties (93,5 %) d'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique, F = 222°-224°C (en tube fermé), qui contient, d'après le spectre de résonance magnétique nucléaire, trois atomes d'hydrogène équatoriaux avec absorption à 3 ppm et 3 atomes d'hydrogène axiaux avec absorption à 3,10 ppm. La teneur en sous-produits est de 1,5 %; après purification par l'intermédiaire du trianhydride (F = 267°-290°C), la teneur en sous-produits est inférieure à 0,2 %. L'hydrolyse du trianhydride donne un acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique fondant à 252°-255°C.

Exemples 2 à 4

On procède comme dans l'exemple 1, mais avec les quantités de catalyseur, les rapports moléculaires entre la matière première et l'acide nitrique, les concentrations d'acide nitrique et les durées de réaction figurant sur le tableau (colonnes 2 à 6). Les taux de transformation de la matière première, les rendements en acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxyliques et les quantités de sous-produits figurent dans les colonnes 7 à 9.

T A B L E A U

Exemple	Catalyseur, % en poids de la matière première	Rapport moléculaire matière première/ NO_3H	Concentra- tion de NO_3H , %	Tempéra- ture de réaction $^{\circ}\text{C}$	Durée de la réaction, heures	Taux de transfor- mation, %	Rende- ment, %	Sous- produits, %
2	0,2 $\text{VO}_4(\text{NH}_4)_3$	1/4	68	80	5	100	91,5	3,5
3	0,3 $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_3$	1/6	68	80	5	83	53	21,5
4	0,2 $\text{VO}_4(\text{NH}_4)_3$	1/5	68	105	2	100	63,5	6,5

R E S U M E

- 1° Procédé de préparation de l'acide cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique, consistant à oxyder à 30°-115°C, en présence de catalyseurs d'oxydation, l'acide bicyclo [2,2,2]-7-octène-2,3,5,6-tétracarboxylique et/ou un anhydride de cet acide par l'acide nitrique à 20 % - 100 % en poids.
- 2° On emploie de l'acide nitrique à 45 % - 100 % en poids.
- 3° On opère à 50 - 100°C.
- 4° On emploie comme catalyseurs d'oxydation des composés du palladium, du molybdène ou du vanadium.
- 5° On emploie comme catalyseurs d'oxydation des composés du vanadium.

ABSTRACT FOR FR 1563486 A

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2008 EPO. All rts. reserv.

31161431 Family ID: 1161432
<No. of Patents: 5> <No. of Countries: 5>
<No. of Legal Status: 4>
Patent Basic (No,Kind,Date): BE 715425 A 19681120
(No title available)

Record Type: Legal Status; Abstract; Cited Refs

Patent Family:

Patent No	Kd Date	Applic No	Kd Date	Wk Added
BE 715425	A 19681120	BE D715425	A 19680520	200013 (B)
CH 488647	A 19700415	CH 19687240	A 19680516	200014
DE 1618162	B1 19710519	DE 1618162	A 19670520	200015
FR 1563486	A 19690411	FR D1563486	A 19680516	200015
GB 1216699	A 19701223	GB 196823606	A 19680517	200016

Priority Data (No,Kind,Date):
DE 1967B92625 A 19670520

Abstracts:

GB 1216699 A 19701223 (English) 1,216,699. Cyclohexane - 1,2,3,4,5,6 - hexacarboxylic acid. BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G. 17 May, 1968 [20 May, 1967], No. 23606/68. Heading C2C. The invention comprises a cyclohexane- 1,2,3,4,5,6 - hexacarboxylic acid characterized by a melting-point of 222-224° C. and an NMR spectrum showing an absorption at 3-55 ppm and an absorption at 3.10 ppm indicating the presence of three axial hydrogen atoms and three equatorial hydrogen atoms. The acid may be prepared by oxidizing bicyclo - (2,2,2) - oct - 7 - en - 2,3,5,6 - tetracarboxylic acid and/or an anhydride thereof with nitric acid of 20-100.percent. (by weight) concentration in the presence of an oxidation catalyst at 30-115° C. Suitable oxidation catalysts are, for example, compounds of palladium, molybdenum and vanadium. The tetracarboxylic acid and/or anhydride used as starting material may be prepared by the Diels-Alder reaction of maleic anhydride with cyclohexa-3,5-diene-1,2-dicarboxylic acid.